

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 3324960 A1

⑯ Aktenzeichen: P 33 24 960.1
⑯ Anmeldetag: 11. 7. 83
⑯ Offenlegungstag: 17. 5. 84

⑯ Int. Cl. 3:

C 08 G 18/64

C 08 G 18/71

C 08 G 18/68

C 08 G 18/58

C 08 G 18/62

C 09 D 5/40

1
DE 3324960 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

27.07.82 AT A2889-82

⑯ Anmelder:

Vianova Kunstharz AG, 8402 Werndorf, AT

⑯ Vertreter:

Berendt, T., Dipl.-Chem. Dr.; Leyh, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Paar, Willibald, Dr., 8045 Graz, AT; Pampouchidis,
Georg, Dr., 8010 Graz, AT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, Oxazolidingruppen tragenden Bindemitteln

Die Erfindung betrifft die Herstellung von wasserverdünnbaren Bindemitteln, die durch Umsetzung von Monoaddukten aus N-hydroxyloxazolidinen mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Diisocyanaten mit den Hydroxylgruppen eines Polykondensationsharzes, Polymerisationsharzes oder Polyadditionsharzes erhalten werden. Das Endprodukt weist eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g auf und wird durch vollständige oder teilweise Neutralisation der Aminogruppen mit Säuren wasserverdünbar gemacht. Die Produkte eignen sich insbesondere als Bindemittel für Lacke, die kathodisch abgeschieden werden. Durch ihre Zusammensetzung geben sie beim Einbrennen viel weniger Spaltprodukte ab, wodurch sich die Korrosion der Anlagen wesentlich verringert.

BEST AVAILABLE COPY

111 AVAILABLE COPY

DE 3324960 A1

210782

2140/1661

- 20 -

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder partieller Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasserverdünnbaren Bindemitteln, welche insbesondere in kathodisch abscheidbaren Überzugsmitteln eingesetzt werden können, auf der Basis von harzartigen Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, wobei man

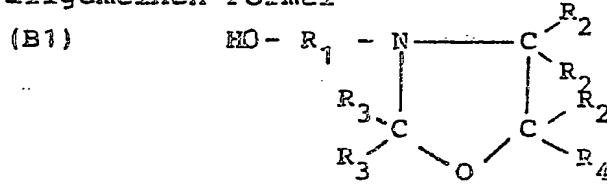
10 (A) 1 Mol eines Dialkanolamins mit 0,8 bis 1,3, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol eines Aldehyds oder eines Ketons mit bis zu 6 C-Atomen pro Alkylrest in bekannter Weise bei Temperaturen bis maximal 130°C zu einem N-Hydroxy - oxazolidin umsetzt,

15 (B) das N-Hydroxy - oxazolidin mit 1 Mol eines aromatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Diisocyanats bei maximal 30°C bis zu einem dem Monoaddukt entsprechender NCO-Wert reagiert und

20 (C) das Monoaddukt, gegebenenfalls unter anteilsweiser Mitverwendung eines Monoaddukts aus einem Diisocyanat und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, bei 20 bis 120°C über seine freie Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgruppen eines Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsharzes verknüpft, wobei die Komponente (B) in einer Menge eingesetzt wird, daß das Endprodukt eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweist,

25 gemäß Patent P 3060762.6, dadurch gekennzeichnet,

30 daß man in der Stufe (B) N-Hydroxy - oxazolidine der allgemeinen Formel

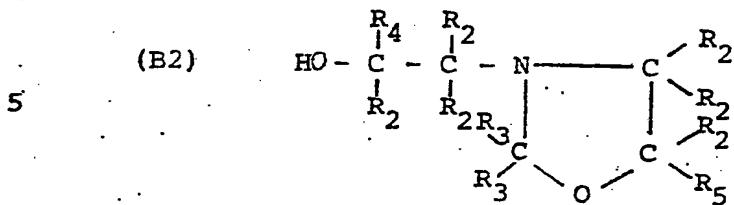


35

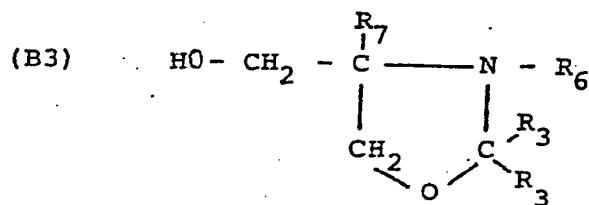
- 24 -

2

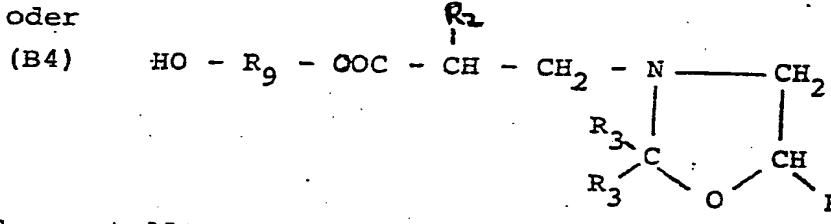
1 hergestellt aus einem primären Alkanolamin, einer Monoepoxidverbindung und einer Carbonylverbindung und/oder



10 hergestellt aus einem primären β -Hydroxyamin, einer Monoepoxidverbindung und einer Carbonylverbindung und/oder



15 hergestellt aus einem 2-Aminopropandiol-1,3, einem (Meth)acrylsäureester und einer Carbonylverbindung und/oder



hergestellt aus einem primären β -Hydroxymonoamin, einem Hydroxy(meth)acrylat und einer Carbonylverbindung ein- setzt, wobei in den angegebenen Formeln

25 R_1 einen geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest mit 1 bis 12 C-Atomen,

R_2 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,

30 R_3 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder, für beide R gemeinsam, einen ringbildenden, gegebenenfalls mit Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyresten substituierten Alkylenrest,

35 R_4 einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls Ather- oder Estergruppen enthaltenden aliphatischen,

210782

2140/1661

3

- 22 -

1 cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest,

2 R_5 = R_2 oder einen Alkylrest mit mehr als 1 C-Atom oder einen Phenylrest,

5 R_6 einen nach der Reaktion mit dem am Stickstoff befindlichen aktiven Wasserstoffatom verbleibenden Rest eines in bezug auf die Doppelbindungen monofunktionalen Acryl- oder Methacrylmonomeren,

8 R_7 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen,

10 R_8 ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder einen Phenylrest,

13 R_9 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Polyalkylenätherrest darstellt,

15 mit dem Diisocyanat zu einem Monoaddukt umsetzt.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bindemittel im Anschluß an die Umsetzung des Epoxidharzes mit dem Oxazolidinhalbester und den gegebenenfalls eingesetzten Modifikatoren bei 50 bis 80°C einer sauren Hydrolyse unterwirft.

25

30

35

4

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT

Werndorf, Steiermark

Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, Oxazolidingruppen tragenden Bindemitteln

210782

5

2140/1661

- 4 -

1 Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, Oxazo-
lidingruppen tragenden Bindemitteln.

Das Europäische Patent 00 28 401 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder teilweiser Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasser-verdünnbaren Bindemitteln, welche insbesonders in kathodisch abscheidbaren Überzugsmitteln eingesetzt werden können, auf der Basis von harzartigen Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) 1 Mol eines Dialkanolamins mit 0,8 bis 1,3, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol eines Aldehyds oder eines Ketons mit bis zu 6 C-Atomen pro Alkylrest in bekannter Weise bei Temperaturen bis maximal 130°C zu einem N-Hydroxyalkyloxazolidin umsetzt,

(B) das N-Hydroxyalkyloxazolidin mit 1 Mol eines aromatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Diisocyanats bei maximal 30°C bis zu einem dem Monoaddukt entsprechenden NCO-Wert reagiert und

(C) das Monoaddukt, gegebenenfalls unter anteilsweiser Mitverwendung eines Monoaddukts aus einem Diisocyanat und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, bei 20 bis 120°C über seine freie Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgruppen eines Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsharzes verknüpft, wobei die Komponente (B) in einer Menge eingesetzt wird, daß das Endprodukt eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß die in der Stufe (B) eingesetzten Oxazolidinderivate in verschiedener Weise variiert werden können, womit eine wesentliche Möglichkeit zur Anpassung der resultierenden Produkte an die jeweiligen Erfordernisse der Praxis geschaffen wird.

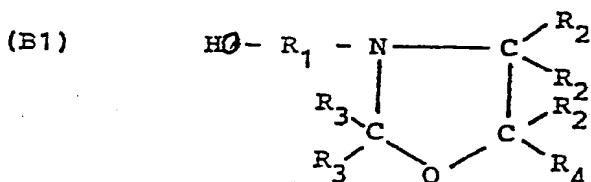
210782

6

2140/1661

- 2 -

1 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren
 5 zur Herstellung von nach vollständiger oder partieller Neu-
 tralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren
 wasserlöslichen Bindemitteln, welche insbesonders in
 10 kathodisch abscheidbaren Überzugsmitteln eingesetzt werden
 können, auf der Basis von harzähnlichen Polykondensations-,
 Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, wobei man
 (A) 1 Mol eines Alkanolamins mit 0,8 bis 1,3, vorzugs-
 weise 1,0 bis 1,2 Mol eines Aldehyds oder eines Ketons
 15 mit bis zu 6 C-Atomen pro Alkylrest in bekannter Weise
 bei Temperaturen bis maximal 130°C zu einem N-Hydroxy-
 oxazolidin umsetzt,
 (B) das N-Hydroxy - oxazolidin mit 1 Mol eines aromati-
 schen und/oder cycloaliphatischen und/oder aliphati-
 20 schen Diisocyanats bei maximal 30°C bis zu einem dem
 Monoaddukt entsprechenden NCO-Wert reagiert und
 (C) das Monoaddukt, gegebenenfalls unter anteilsweiser
 25 Mitverwendung eines Monoaddukts aus einem Diisocyanat
 und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, bei 20 bis 120°C
 über seine freie Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgrup-
 pen eines Polykondensations-, Polymerisations- oder
 30 Polyadditionsharzes verknüpft, wobei die Komponente
 (B) in einer Menge eingesetzt wird, daß das Endprodukt
 eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweist,
 35 welches dadurch gekenn-
 zeichnet ist, daß man in der Stufe (B) N-Hydroxyoxa-
 zolidine der allgemeinen Formel



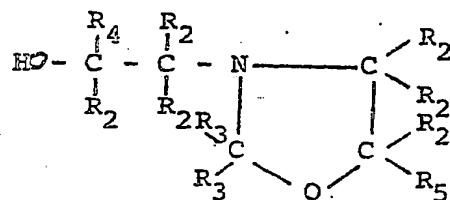
hergestellt aus einem primären Alkanolamin, einer Mono-
 epoxidverbindung und einer Carbonylverbindung und/oder

210782

2140/1661

- 4 -

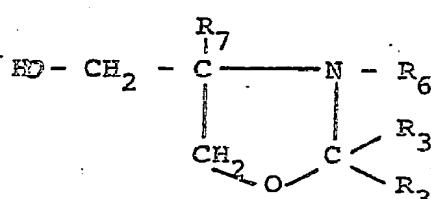
1 (B2)



5 hergestellt aus einem primären β -Hydroxyamin, einer Monoepoxidverbindung und einer Carbonylverbindung und/oder

10

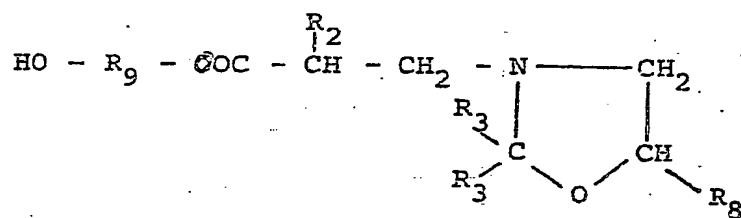
(B3)



hergestellt aus einem 2-Aminopropandiol-1,3, einem (Meth)-acrylsäureester und einer Carbonylverbindung und/oder

15

(B4)



20 hergestellt aus einem primären β -Hydroxymonoamin, einem Hydroxy(meth)acrylat und einer Carbonylverbindung einsetzt, wobei in den angegebenen Formeln

25 R_1 einen geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest mit 1 bis

12 C-Atomen,

25 R_2 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,

30 R_3 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder, für beide R gemeinsam, einen ringbildenden, gegebenenfalls mit Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyresten substituierten Alkylenrest,

35 R_4 einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls Äther- oder Estergruppen enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest,

210782 ;

2140/166 1

8

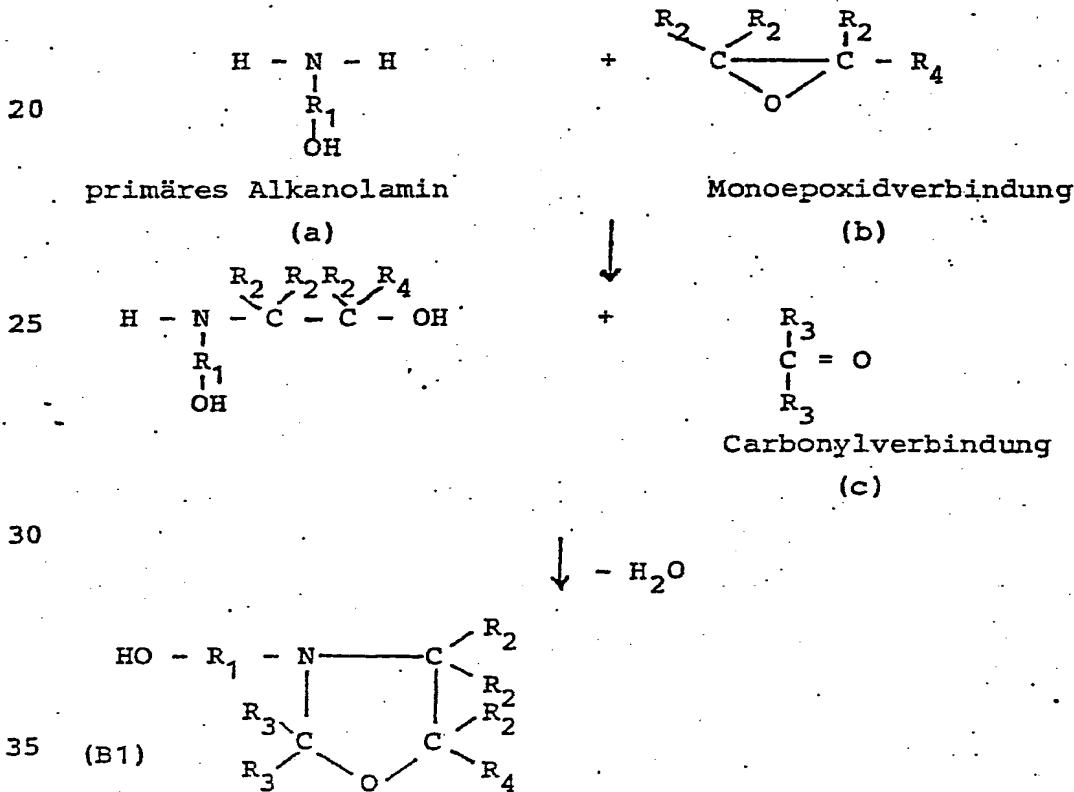
1 R₅ = R₂ oder einen Alkylrest mit mehr als 1 C-Atom oder
einen Phenylrest,

2 R₆ einen nach der Reaktion mit dem am Stickstoff befind-
lichen aktiven Wasserstoffatom verbleibenden Rest eines
3 in bezug auf die Doppelbindungen monofunktionalen Acryl-
oder Methacrylmonomeren,

4 R₇ ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder
verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls Hydroxyl-
gruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen,

5 R₈ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder einen Phenylrest,
R₉ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Poly-
alkylenätherrest darstellt,
mit dem Diisocyanat zu einem Monoaddukt umsetzt.

15 Die Reaktionsfolge bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten substituierten Oxazolidinderivate, vom Typ der Komponente (B1), kann wie folgt dargestellt werden:



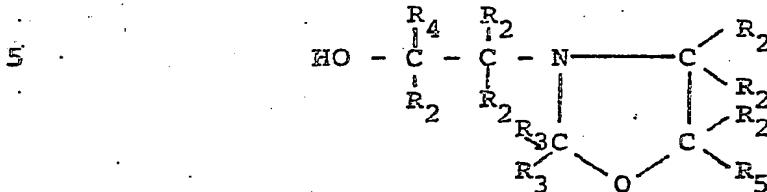
210782

G

2140/1661

- 5 -

1 Bei der Verwendung von primären β -Hydroxyaminen kann die Oxazolidinringbildung auch in anderer Weise erfolgen, wobei ein Hydroxyoxazolidin der Formel



erhalten wird, welches als Hydroxylkomponente (B2) zum Einsatz gelangt.

Zur Herstellung der Oxazolidinverivate gemäß den Formeln (B1) und (B2) wird 1 Mol eines primären Alkanolamins (a) mit 1 Mol einer Monoepoxidverbindung (b) umgesetzt, wobei die Reaktion vorteilhaft durch Zugabe der Monoepoxidverbindung (b) zum Amin (a) bei 60 bis 130°C erfolgt. Zur Vollständigung der Reaktion wird eine Temperatur von 90 bis 130°C nach Ende der Zugabe weiter aufrechterhalten.

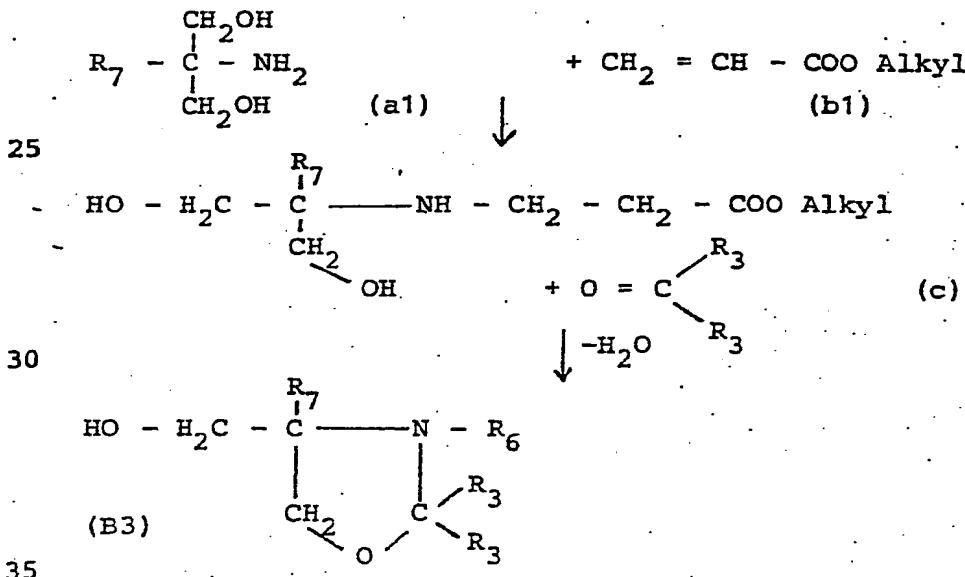
20 In der zweiten Stufe wird das Epoxidaminaddukt mit der Carbonylverbindung (c) bei 80 bis 110°C unter Ringschluß umgesetzt, wobei das entstehende Reaktionswasser azeotrop mit Hilfe eines Schleppmittels z. B. einem Benzinkohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 80 bis 120°C abgetrennt wird.

Als primäre Alkanolamine (a) können Alkanolamine verwendet werden, welche eine primäre Aminogruppe und eine primäre oder eine sekundäre Alkanolgruppe und 2 - 12 C-Atomen aufweisen. Bevorzugt werden Alkanolalkylamine vom Typ der homologen Monoalkanolamine sowie deren Isomere verwendet. Dazu zählen beispielsweise das Monoäthanamin, die Mono-propanolamine usw. Es können jedoch auch substituierte Alkanolalkylamine, wie das 2-Phenyl-2-hydroxy-äthylamin zum Einsatz kommen.

1 Als Monoepoxidverbindungen (b) können Carbonsäureglycidylester, wie insbesonders Cardura \textcircled{R} E (der Glycidylester von verzweigten $\text{C}_9\text{-C}_{11}$ -Monocarbonsäuren) oder Glycidylmethacrylat, Glycidyläther wie Butyl-, Phenyl-, p-tert.Butylphenol-5 oder Allylglycidyläther oder Kohlenwasserstoffoxide wie Olefinoxide ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{CH}_2$), Octylenoxid ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$), Styroloxid oder Cyclohexenvinylmonoxid verwendet werden. Durch die entsprechende Auswahl des an der Glycidgruppe befindlichen Restes können die Eigen-10 schaften des Endproduktes bezüglich Verlauf, Elastizität, Härte, Vernetzungsdichte etc. wesentlich beeinflußt werden.

15 Als Carbonylverbindungen (c), welche zur Ausbildung des Oxazolidinringes dienen, werden aliphatische Aldehyde, vorzugsweise Formaldehyd oder Ketone wie Methylisobutylketon oder Cyclohexanon eingesetzt.

20 Die Reaktionsfolge bei der Herstellung der erfindungsge- mäß eingesetzten substituierten Oxazolidinderivate, vom Typ der Komponente (B3), kann wie folgt dargestellt werden:



210782

11

2140/1661

- 7 -

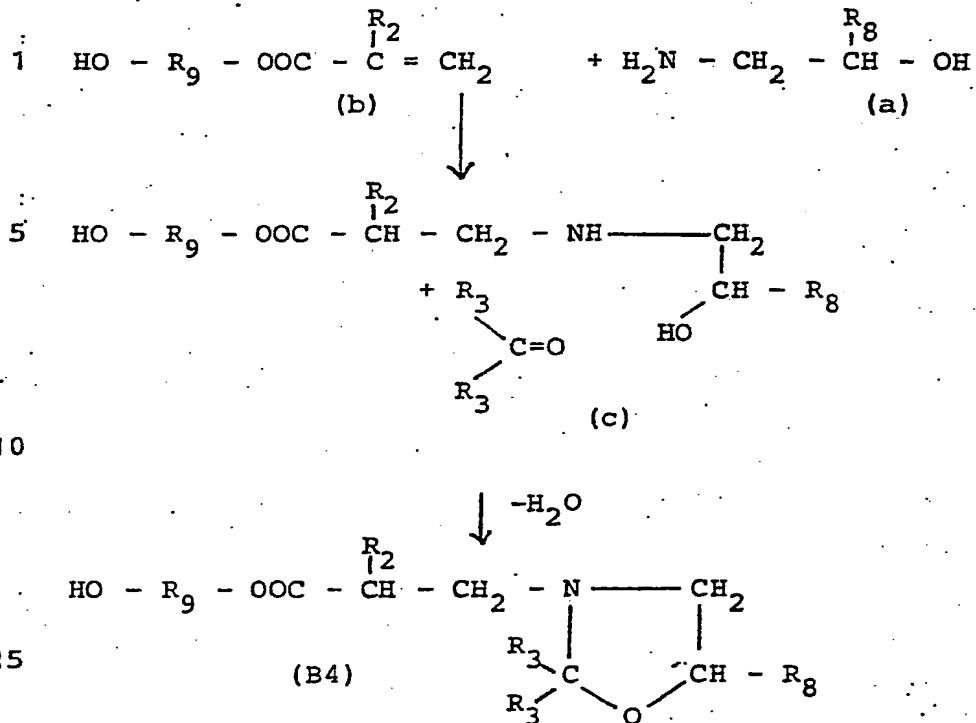
- 1 Zur Herstellung der erfingungsgemäß eingesetzten Oxazolidinderivate gemäß Formel (B3) wird in erster Stufe das primäre Amindiol (a1) bei 80 bis 100°C mit dem Acrylatmonomeren (b1) etwa 2 Stunden umgesetzt. Bei Verwendung von 5 Methacrylaten wird die Reaktion vorteilhafterweise bei etwa 140°C durchgeführt. Der Ringschluß mit der Carbonylverbindung (c) erfolgt bei 80 bis 120°C, wobei das entstehende Reaktionswasser azeotrop mit Hilfe eines Schleppmittels, z. B. einem Benzinkohlenwasserstoff mit einem 10 Siedebereich von 80 bis 120°C, abgetrennt wird.

Als Aminoverbindungen (a1) können neben dem 2-Aminopropan-1,3 weiters das 2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3 sowie dessen geradkettige oder verzweigte Homologe eingesetzt 15 werden. Ein bifunktionelles Derivat wird beim Einsatz von Trimethylolaminomethan erhalten.

Als Acrylatmonomere (b1) können neben den homologen Estern 20 der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit Monoalkoholen auch tertiäre Aminogruppen tragende Monomere, beispielsweise Dimethylaminoäthylacrylat und dessen Homologe eingesetzt werden. Beim Einsatz der homologen Hydroxyacrylate können auch in diesem Fall bifunktionelle Halbester hergestellt werden.

25 Als Carbonylverbindungen (c), welche zur Ausbildung des Oxazolidinringes dienen, werden die gleichen Verbindungen eingesetzt, wie sie auch für die Komponenten (B1) und (B2) verwendet wurden.

30 Die Reaktionsfolge bei der Herstellung der erfingungsgemäß eingesetzten substituierten Oxazolidinderivate, vom Typ der Komponente (B4), kann wie folgt dargestellt werden :

12
- B -

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Oxazolidinderivate gemäß Formel (B4) wird in erster Stufe das primäre β -Hydroxymonoamin (a2), mit dem Hydroxyacrylat (b2) bei 80 bis 100°C in äquimolaren Mengen etwa 2 Stunden umgesetzt. Bei Verwendung von Hydroxymethacrylaten wird die 25 Reaktion vorteilhaft bei 140°C durchgeführt. Der Ringschluß mit der Carbonylkomponente (c) erfolgt bei 80 bis 120°C wobei das entstehende Reaktionswasser azeotrop mit Hilfe eines Schleppmittels, z. B. einem Benzinkohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 80 bis 120°C, abgetrennt 30 wird.

Als β -Hydroxymonoamine (a2) können Monoalkanolamine wie Monoäthanamin oder Isopropanolamin oder substituierte Amine vom Type des 2-Phenyl-2-hydroxy-äthylamines eingesetzt werden.

210782

13

2140/1661

- 5 -

1 Als Hydroxy(meth)acrylate (b2) kommen Hydroxyalkyl(meth)-acrylate, d. h. die Acryl- bzw. Methacrylsäuremonoester von Diolen, wie Äthylenglykol und seine Homologe, aber auch Hydroxypolyalkylenätheracrylate, d. h. die Monoveresterungsprodukte der (Meth)acrylsäure mit Di-, Tri- und höheren Äthylen- oder Propylenglykolen zur Anwendung.

10 Als Carboxylverbindungen (c) dienen wieder die gleichen Verbindungen, wie sie bereits oben für die Komponenten (B1) bis (B3) beschrieben wurden.

15 Die so erhaltenen N-Hydroxyalkyloxazolidine werden anschließend mit Diisocyanaten in einem Mengenverhältnis umgesetzt, bei welchem nur die Hälfte der vorhandenen Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen des N-Hydroxyalkyloxazolidins reagiert. Die Temperatur darf während der Umsetzung 30°C nicht übersteigen. Es ist vorteilhaft, das N-Hydroxyalkyloxazolidin langsam dem Diisocyanat zuzusetzen, da dadurch einerseits eine zu starke Wärmeentwicklung und 20 andererseits eine zu hohe Konzentration von freiem Oxazolidin vermieden wird. Weiterhin ist es vorteilhaft, das Gemisch von Diisocyanat und Hydroxyalkyloxazolidin mit einem isocyanatinerten Lösungsmittel zu verdünnen. Zu diesem Zweck können Ester, Ketone, Aromaten usw. oder Mischungen 25 dieser Lösungsmittel verwendet werden. Die Zugabezeit soll 1 h, vorzugsweise 30 min. nicht überschreiten. Außerdem soll das Addukt nach Beendigung der Zugabe sofort weiter umgesetzt werden.

30 Als Diisocyanate können die bekannten und handelsüblichen aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Verbindungen dieser Gruppen eingesetzt werden, vorzugsweise werden Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat u. a. verwendet.

1 Das N-Hydroxyalkyloxazolidin-Diisocyanat-Monoaddukt wird anschließend mit dem hydroxyfunktionellen Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsharz zu einem nach partieller oder vollständiger Neutralisation der basischen Gruppen wasserlöslichen Bindemittel umgesetzt, welches zur Erzielung einer ausreichenden Verdünnbarkeit eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweisen muß.

10 Zur Erzielung einer optimalen Vernetzungsdichte werden vorzugsweise Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsharze eingesetzt, welche neben den Hydroxylfunktionen polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen.

15 Die bevorzugten Ausgangsharze für die Umsetzung mit den Monoaddukten sind demgemäß z. B. Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit ungesättigten Carbonsäuren, wie Epoxyacrylate, oder Umsetzungsprodukte von Carboxylgruppen tragenden Copolymerisaten mit Glycidyl(meth)acrylat oder ungesättigte Polyesterharze.

20 Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 120°C, gegebenenfalls in Gegenwart isocyanatinerter Lösungsmittel, wobei die Reaktion auch ohne Zusatz von Katalysatoren in kurzer Zeit beendet ist. Der Reaktionsfortschritt wird 25 durch Bestimmung des NCO-Wertes verfolgt, der nach beendeter Umsetzung unter 0,1 % liegen soll. Nach erfolgter Reaktion können selbstverständlich auch andere Lösungsmittel zum Anlösen der Bindemittel herangezogen werden.

30 Gegebenenfalls können die Ausgangsharze vor oder nach der Umsetzung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Monoaddukten auch mit anders aufgebauten Isocyanatmonoaddukten modifiziert werden. Als solche modifizierenden Komponenten können Umsetzungsprodukte von Di- oder Polyisocyanaten mit 35 Alkyl- oder Alkanolaminen (zur Erhöhung der Basizität der

210782

2140/1661

15

- 12 -

1 Endprodukte) oder ungesättigten Hydroxyverbindungen, wie Hydroxyacrylaten (zur Erhöhung der Vernetzungsdichte) oder langkettigen Hydroxyverbindungen oder Carbonsäuren (zur Verbesserung der Verlaufseigenschaften oder der Flexibilität der Filme) eingesetzt werden.

10 Eine technologische Vereinfachung bei der Reaktion mit verschiedenen Oxazolidin-Isocyanat-Monoaddukten besteht in der gemeinsamen Herstellung dieser Zwischenprodukte. So können z. B. die Monoaddukte gemäß Stammpatent und die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten in einem Arbeitsgang hergestellt werden.

15 In einer besonders günstigen Ausführungsform des Verfahrens werden die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel im Anschluß an die Umsetzung des Epoxidharzes mit den Oxazolidinringen tragenden Zwischenprodukten bzw. den übrigen Modifikatoren einer sauren Hydrolyse bei 50 bis 80°C unterworfen, wobei die Oxazolidinringe wahrscheinlich zum Teil 20 unter Bildung substituierter Methyolgruppen geöffnet werden.

25 Durch diese Nachbehandlung werden Reaktionen vorweggenommen, welche ansonsten erst im fertigen Lack bzw. im Tauchbad ablaufen. Zu diesem Zweck wird das Reaktionsprodukt mit Wasser und einem Teil der später zur Neutralisation eingesetzten Säure einige Stunden bei der angegebenen Temperatur behandelt.

30 Die Bindemittel können in bekannter Weise mit Pigmenten vermahlen werden und werden zur Herstellung eines verarbeitungsfertigen Materials nach partieller oder vollständiger Neutralisation mit anorganischen oder organischen Säuren bei pH-Werten zwischen 4 und 7 mit vorzugsweise 35 deionisiertem Wasser bei Verwendung für die Elektrotauchlackierung auf einen Festkörpergehalt zwischen 5 und 20 %

1 verdünnt. Die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel
zeigen auch bei niedrigen Neutralisationsgraden ausgezeich-
nete Wasserverdünnbarkeit. Die Verwendung von Zusatz- und
Hilfsstoffen sowie die Bedingungen für die Beschichtung
5 eines als Kathode geschalteten Substrats sind dem Fachmann
bekannt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Besonders
eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Produkte als
Anreibmedien für Pigmente und Füllstoffe. Auch hier sind
die Verfahrensweisen dem Fachmann bekannt.

10 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,
stellen jedoch keine Beschränkung ihres Umfanges dar. Alle
Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne
nicht anders angegeben, auf Gewichtseinheiten. Alle Angaben
15 in den Tabellen beziehen sich auf Feststoffe.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

	HOX	Oxazolidinderivate gemäß Formel B1 - B4
20	AEPD	Aminoäthylpropandiol
	MOLA	Monooäthanolamin
	MPA	Monopropanolamin
	DOLA	Diäthanolamin
	BUAC	Butylacrylat
25	EHA	2-Äthylhexylacrylat
	HEA	Hydroxyäthylacrylat
	HEMA	Hydroxyäthylmethacrylat
	ACS	Acrylsäure
	MACS	Methacrylsäure
30	CE	Glycidylester von C ₉ -C ₁₁ -Fettsäuren (Cardura E)
	AGE	Allylglycidyläther
	GMA	Glycidylmethacrylat
	FA	Formaldehyd (Paraformaldehyd 91 %)
35	MIBK	Methylisobutylketon

210782

2140/1661

17

- 13 -

1	CHX	Cyclohexanon
	TDI	Toluylendiisocyanat (handelsübliches Isomerengemisch)
	IPDI	Isophorondiisocyanat
5	EPH I	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A (Epoxidäquivalent 480 - 550)
	EPH II	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A (Epoxidäquivalent ca. 300)
	EPH III	Epoxidharz auf Basis eines Phenol-Novolaks
10	EPH IV	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A (Epoxidäquivalent 185 - 195)
	EGLAC	Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat
	EGL	Monoäthylenglykolmonoäthyläther
	UMI	Monoisocyanatvorprodukt aus äquimolaren Mengen TDI und HEMA
15	DBZ	Doppelbindungszahl = Anzahl der endständigen Doppelbindungen pro 1000 g Festharz
	AZ	Aminzahl
	NEUTR	Neutralisation, angegeben in mMol Säure pro 100 g Festharz
20	AS	Ameisensäure
	ES	Essigsäure
	Vmax	Aufbruchsspannung
25	<u>Herstellung der Oxazolidine gemäß Formel (B1) und (B2)</u>	
	Zur Herstellung werden die Monoepoxidverbindung und das Monoalkanolamin in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Beachtung einer eventuell auftretenden Exothermie auf 90 bis 130°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 bis 3 Stunden gehalten. Anschließend wird bei 70 bis 80°C die Carbonylverbindung (sowie gegebenenfalls eingesetztes Dialkanolamin) und ein geeignetes Azeotropkreislaufmittel (vorzugsweise Spezialbenzin mit einem Siedebereich zwischen 80 und 120°C oder ein ähnlicher aliphatischer Kohlenwasserstoff) zu-	
30		
35	gegeben. Die sich einstellende Kreislauftemperatur wird	

1 solange gehalten, bis die berechnete Reaktionswassermenge abgeschieden ist. Das Kreislaufmittel wird dann durch Anlegen von Vakuum abgezogen.

5 Herstellung der Oxazolidine gemäß Formel (B3)

In erster Stufe werden die Aminopropandiole mit dem Acrylat 2 Stunden bei 80 bis 100°C reagiert. Bei Verwendung von Methacrylaten wird vorteilhafterweise die Reaktionstemperatur auf etwa 140°C erhöht. Die weitere Umsetzung mit 10 der Carbonylverbindung erfolgt in der oben angegebenen Weise.

Herstellung der Oxazolidine gemäß Formel (B4)

In erster Stufe wird das primäre β -Hydroxymonoamin bei 80 15 bis 100°C mit äquimolaren Mengen des Hydroxacrylats und gegebenenfalls gemeinsam mit Monoepoxidverbindungen etwa 2 Stunden reagiert. Beim Einsatz von Hydroxymethacrylaten wird vorteilhaft bei ca. 140°C gearbeitet. Die Umsetzung mit der Carbonylverbindung erfolgt in der oben angegebenen 20 Weise.

Zusammensetzungen und Reaktionsbedingungen sind in TAB 1 zusammengefaßt.

25

30

35

210782

19

2140/1661

- 16 -

TAB 1

	HOX	prim.OH-Amin	Acrylverbindung	Mono-epoxid	1. Stufe Reaktionsbed. °C / Stden	sek. OH-Amin	Carbonyl-verbindung	Molgewicht	TYP
5	1	119 AEPD	128 BUAC	—	100/2	—	100 MIBK	329	B 3
10	2	60 AEPD	92 EHA	—	110/2	53 DOLA	33 FA	217	B 3
15	3 ⁺⁾	122 MOLA	71 GMA	71 GMA	100-140/2	—	200 MIBK	428	B 4
20	4	37 MOLA	35 HEA	72 CE	90/2	42 DOLA	98 CHX	266	B 4
	5	75 MOLA	—	240 CE	130/3	—	98 CHX	395	B 1
	6	61 MOLA	—	228 AGE	110/3	—	100 MIBK	371	B 2

15 ⁺⁾ gemeinsame Umsetzung zu einem "Hydroxy-dioxazolidin"

Herstellung der Monoisocyanataddukte aus den Oxazolidinderivaten gemäß Formel B1 bis B 4

20 Aus den gemäß TAB 1 hergestellten Oxazolidinderivaten werden entsprechend den nachstehend angegebenen Formulierungen die Monoisocyanataddukte (C) hergestellt.

TAB 2

	HOX	Diisocyanat	Acrylverbindung	Reaktionsbed.
25	C 1	494 HOX 1	357 TDI	65 HEMA
	C 2	329 HOX 1	174 TDI	—
	C 3	260 HOX 2	209 TDI	—
30	C 4	260 HOX 2	266 IPDI	—
	C 5	514 HOX 3	313 TDI	78 HEMA
	C 6	514 HOX 3	266 IPDI	—
	C 7	399 HOX 4	333 IPDI	—
	C 8	319 HOX 4	209 TDI	—
35	C 9	395 HOX 5	174 TDI	—
	C 10	371 HOX 6	174 TDI	—

1 +) Das Diisocyanat und Xylol (in einer Menge, welche für das Endprodukt einen Festkörpergehalt von 80 % ergibt), werden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und das HOX in ca. 30 Minuten bei 25 - 30°C zugetropft. Nach 5 Zugabe der Acrylverbindung wird die Reaktion in ca. 2 Stunden vervollständigt.

10 ++) Xylol (in einer Menge, welche für das Endprodukt einen Festkörpergehalt von 60 % ergibt) und die halbe Menge des Diisocyanats werden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und das HOX gleichzeitig mit dem restlichen Diisocyanat aus getrennten Gefäßen in 30 Minuten zugetropft, wobei eine Temperatur über 30°C nicht überschritten werden darf.

15 +++) Das Diisocyanat und Xylol (in einer Menge, welche für das Endprodukt einen Festkörpergehalt von 70 % ergibt) werden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und das HOX bei 30°C innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktion wird 20 dann bei 50°C in weiteren 2 Stunden vervollständigt.

Herstellung der Basis-harze zur Umsetzung mit dem Isocyanat-monoaddukt

25 Als Basisharze zur Umsetzung mit den Monoisocyanataddukten werden die in TAB 3 angegebenen Produkte eingesetzt.

210782

21

2140/1661

- W -

1 TAB 3

	Basis- harz	Zusammensetzung	Reaktions- bedingungen	Endwerte
5	BH I	1100 EPH I 400 EPH II 344 ACS 461 MIBK	110°C	SZ unter 3 mg KOH/g
10	BH II	700 EPH III (3,6 Mol Epoxidgruppen) 252 ACS 408 EGLAC	100°C	SZ unter 3 mg HOH/g
15	BH III	100 Adipinsäure 16 Diäthylen- glycol 59 Trimethyl- olpropan 63 Neopentyl- glycol	Veresterung unter Azeotrop- kreislauf	SZ unter 1 mg KOH/g
20		120 UMI	2 Std/60°C	NCO-Wert ca. 0
25	BH IV	300 Styrol 144 ACS 116 HEA 130 HEMA 284 GMA	Copoly- merisa- tion 110°C	mind. 95 % Umsatz SZ unter 5 mg KOH/g
30	BH V	400 EPH IV 144 Xylol 158 ACS/MACS (äquimolare Mischung)	110°C	SZ unter 3 mg KOH/g

210782

22

2140/1661

- 16 -

1 Beispiel 1 - 10: Die Basisharze (BH I - V) werden mit den Monoisocyanataddukten (C1 - C10) in den in TAB 4 angegebenen Verhältnissen (alle Angaben beziehen sich auf Festharz) umgesetzt. Die Reaktion erfolgt in 70%iger Lösung (Ergänzungslösungsmittel <EGLAC) bei 60 - 70°C bis zu einem NCO-Wert unter 0,1. Die Harze werden anschließend mit EGL auf einen Festkörpergehalt von 60 % weiterverdünnt. In TAB 4 sind auch die Verarbeitungsbedingungen und die Prüfergebnisse mit den erfindungsgemäß hergestellten Harzen zusammengefaßt. Die Prüfung der Härte und der Wasserfestigkeit erfolgt mit Klarlackbeschichtungen, welche auf nicht vorbehandeltem, gereinigtem Stahlblech abgeschieden und 30 Minuten bei 160°C eingebrannt wurden. Für den Salzsprüh-test werden die gereinigten, nicht vorbehandelten Stahlbleche mit einem pigmentierten Lack (100 Tle Festharz, 16 Tle Aluminiumsilikatpigment, 2 Tle Farbruß, 2 Tle Bleisilikat) unter Bedingungen, welche eine Trockenfilmstärke von 16 - 20 μm ergeben, beschichtet und 30 Minuten bei 160°C eingebrannt.

20

25

30

35

TAB 4

BH	Isocyanataddukt °C	DBZ	AZ	NEUTR.	Prüfung		Härte Sek. DIN 53 157
					Beschichtung V max		
1 1844	BH I	1407	C 3	1,2	62	40 AS	350
2 1008	BH III	1374	C 1	0,8	53	45 AS	300
3 952	BH II	1056	C 8	1,7	67	35 AS	300
4 558	BH V	631	C 4	1,7	68	40 ES	280
5 974	BH IV	1258	C 2	0,9	63	45 AS	300
6 1844	BH I	1358	C 5	1,5	47	35 AS	290
7 952	BH II	1560	C 6	1,4	54	40 ES	300
8 558	BH V	488	C 7	1,9	54	35 AS	290
9 1844	BH I	1138	C 9	1,3	38	45 ES	270
10 952	BH II	1363	C 10	1,5	61	40 AS	300

Die Prüfung der Wasserfestigkeit durch Lagerung der beschichteten Bleche in deionisiertem Wasser bei 40°C ergab in allen Fällen erst nach 350 - 400 Stunden beginnende Rost- oder Bläschenbildung.

Beim Salzsprüh-Test entsprechend ASTM B-117-64 zeigen alle Beschichtungen auch nach einer Belastungszeit von 340 Stunden einen Angriff am Kreuzschnitt von weniger als 2 mm (Abreißmethode).

<p>63-814865/46 A26 C02 M11 VIAN 27.07.82 A(10-E24, 11-B5A, 12-B1A) G(2-A2B) M(11-F) 002</p> <p>VIANOVA KUNSTHARZ AG *AT 8202-889-A</p> <p>27.07.82-AT-002889 (15.10.83) C09d-05/40</p> <p>Binder, water-dilutable after neutralisation - prep'd. from reaction prod. of hydroxyoxazolidine and diisocyanate, and polymer contg. hydroxy groups.</p>	
<p>C84-051852 Abstract based on DE3324960-A. Issued in week 84/21. Additionally Classified in Section M.</p> <p><u>CLAIMED PROCESS</u></p> <p>Binders (I), which are water-dilutable after (partial) neutralisation with (in)organic acids, are prep'd. by (A) forming an N-hydroxy-oxazolidine (II); (B) reacting (II) with 1 mol. of an aromatic and/or cycloaliphatic and/or aliphatic diisocyanate, at not above 30°C, to form a mono-adduct (III); and (C) linking (III) via the free NCO grp., opt. together with a mono-adduct from a diisocyanate and a hydroxyalkyl (meth)acrylate, at 20-120°C, with the OH grp. of a polycondens. - addn. or polymerisation resin, to give a prod. with amine number 30-100 mg KOH/B. (II) has formula (B1)-(B4).</p>	<p>HO-R₁-N(R₂)₂-C(R₃)₂-C(R₄)₂-O(R₅)₂ (B1)</p> <p>HO-R₆-C(R₇)₂-N(R₈)-CH₂-C(R₉)₂-O(R₁₀)₂ (B2)</p> <p>HO-R₁₁-OOC-CH₂-CH₂-N(R₁₂)-CH₂-C(R₁₃)₂-O(R₁₄)₂ (B3)</p> <p>HO-R₁₅-CH₂-C(R₁₆)₂-N(R₁₇)-CH₂-C(R₁₈)₂-O(R₁₉)₂ (B4)</p> <p>R₁ = 1-12C (substd.) (un)branched or cyclic alkylene; R₂ = H or CH₃; R₃ = H or 1-4C (un)branched alkyl, or together form a ring-forming alkylene, opt. substd. by alkyl, aryl or alkoxy grp.;</p> <p>AT 8202889-A</p>

R₄ = an (un)satd. (cyclo)aliphatic or aromatic hydrocarbon
g.p., opt. with ester or ester g.p.;
R₅ = R₂ or is more than 1C alkyl or phenyl;
R₆ = the residue of a (meth)acryl monomer, monofunctional
w.r.t. C=C bonds, remaining after reaction with active H
on the N atom;
R₇ = H or 2-12C (un)branched or cyclic alkyl, opt. with OH
g.p.;
R₈ = H, alkyl or phenyl;
R₉ = an (un)branched (poly)alkylene ether residue.
B₁ is prep. from a prim. alkanolamine, a mono-epoxy
cpd. and a carbonyl cpd.; B₂ from a prim. β -hydroxy-
amine, a mono-epoxy cpd. and a carbonyl cpd.; B₃ from
a 2-aminopropane 1,3-diol, a (meth)acrylic acid ester and
a carbonyl cpd.; and B₄ from a prim. β -hydroxymono-
amine, a hydroxy (meth)acrylate and a carbonyl cpd.).

USE

(I) is esp. used in cathodically deposited coatings. (I)
can be ground with pigments and fillers.

ADVANTAGES

There are fewer fission prods. and less corrosion on
baking.

PROCESS

Reaction of step (B) is in a solvent, pref. adding (II) to

the diisocyanate during not more than 1 h (not more than 30
mins.), to react only half of the NCO g.p. with the OH g.p.
of (II). Reaction (C) is carried out immediately.
The polymer in (C) pref. contains polymerizable C=C
bonds as well as OH g.p. Pref. resins are reaction prods.
of epoxy resins with unsatd. carboxylic acids, or of
copolymers carrying COOH g.p. with glycidyl (meth)-
acrylate or unsatd. polyester resins. Reaction is at
20-120°C, opt. in a solvent. Pref. the prod. from (B)
and an epoxy resin is hydrolysed with acid at 50-80°C.
(I), neutralised to pH 4-7, is diluted with water (pref.
deionised) to 5-20% solids, and used for electrodip lacquer-
ing.

EXAMPLE

(II) of type B₃, with mol. wt. 217, was prep'd. from 60
pts. aminoethylpropane diol, 92 pts. ethylhexyl acrylate,
53 pts. diethanolamine and 33 pts. HCHO. 260 pts. of the
prod. was reacted with 209 pts. toluylene diisocyanate and
53 pts. diethanolamine and 33 pts. HCHO. 260 pts. of the
prod. was reacted with 184 pts. of a resin,
with acid number less than 3 mg KOH/g, from 1100 pts.
bisphenol A epoxy resin (epoxy equiv. 480-550), 400 pts.
bisphenol A resin (epoxy equiv. 300), 344 pts. acrylic acid,
and 461 pts. methyl isobutyl ketone, to give a prod. with
amine number 62. This was neutralised with HCOOH. A

AT&T 8202889-A

BEST AVAILABLE COPY

AT820285-A

lacquer with 60% solids was applied to steel sheet and baked at 160°C for 30 mins., giving a coating with hardness 200. On immersion in water at 40°C, rust formation or blistering occurred only after 350-400 h. In a salt spray test, attack at the grid incision was less than 2 mm after 340 h. (-pp510RBHDwgN00/0)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.